

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-076395

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
A61L 2/16
B32B 9/00
B32B 15/08

(21)Application number : 08-053700

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1996

(72)Inventor : WATABE TOSHIYA
CHIKUNI MAKOTO
HAYAKAWA MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 07 99425	Priority date : 20.03.1995	Priority country : JP
07182019	14.06.1995	
07205019	08.07.1995	JP
		JP

(54) FLUORORESIN MEMBER, PROCESS TO MAKE ITS SURFACE HYDROPHILIC, PROTECTION METHOD AGAINST CONTAMINATION AND CLEANING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoro-resin member capable of exhibiting a stable function to maintain hydrophilic properties and a protection against contamination for a long time by containing an optical semiconductor in the surface part, so that the surface of the semiconductor exhibits hydrophilicity and/or protection against contamination, when the surface is irradiated with a light of wavelength shorter than the excitation wavelength of the optical semiconductor.

SOLUTION: This fluoro-resin member contains an optical semiconductor in the surface part, which exhibits a function to maintain hydrophilicity and/or a performance to protect against contamination, when the surface part receives the irradiation of light of wavelength shorter than the excitation wavelength of the optical semiconductor. Alternatively, the fluoro-resin member contains the optical semiconductor in the surface part, which is modified by irradiation of a light of shorter wavelength than the excitation wavelength of the optical semiconductor, so that the surface part generates the function to maintain hydrophilicity and/or the performance to protect against contamination. The optical semiconductor is a substance which produces a conductive electron and positive hole pair by irradiation of a light having an energy of a larger width than the width of a band gap, and promotes a reaction directly or indirectly by the produced conducted electron or positive hole, for example, titanium oxide, zinc oxide or tin oxide can be mentioned.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094897

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-76395

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 4		B 3 2 B 7/02	1 0 4
A 6 1 L 2/16			A 6 1 L 2/16	Z
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
15/08	1 0 2	7148-4F	15/08	1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-53700

(22) 出願日 平成8年(1996)2月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-99425

(32) 優先日 平7(1995)3月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-182019

(32) 優先日 平7(1995)6月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-205019

(32) 優先日 平7(1995)7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 渡部 俊也

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 千國 真

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 温

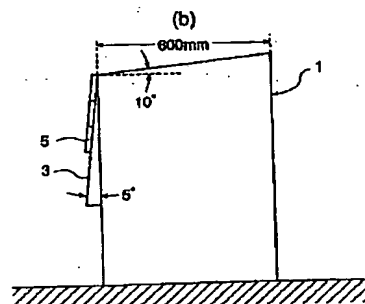
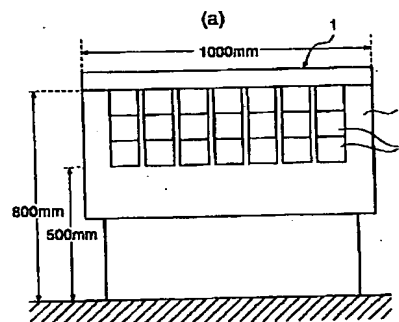
(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂部材並びにその表面の親水化方法、防汚方法

及び洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 長期にわたり安定した親水性維持機能、防汚性を発揮するフッ素樹脂部材を提供する。また、そのようなフッ素樹脂部材の表面を手間をかけずに美しく保つ方法を提供する。

【解決手段】 本発明のフッ素樹脂部材は、表面部に光半導体を含む。該光半導体の励起波長よりも短い波長の光の照射を受けた場合に該表面が親水性維持機能及び／又は防汚性を発揮する。すなわち、光半導体に光が照射されると、空気中の水蒸気の光半導体表面への物理吸着が起り、該表面が親水性となる。また、その物理吸着水層は、疎水性官能基を有する汚れ成分や水溶性汚れ成分が部材表面に固着することを妨害する作用をも果たす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面部に光半導体を含有し、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光の照射を受けた場合に該表面が親水性維持機能及び／又は防汚性を発揮することを特徴とするフッ素樹脂部材。

【請求項2】 表面部に光半導体を含有し、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射して該表面部を改質し、親水性維持機能及び／又は防汚性機能を保有させたことを特徴とするフッ素樹脂部材。

【請求項3】 降雨により自動的に上記表面が浄化される請求項1又は2記載のフッ素樹脂部材。

【請求項4】 水洗浄のみにより表面が浄化される請求項1又は2記載のフッ素樹脂部材。

【請求項5】 上記光半導体を含有する表面部（光半導体含有層）が、光酸化機能及び／又は光還元機能の弱い層である請求項1～4いずれか1項記載のフッ素樹脂部材。

【請求項6】 上記光半導体含有層の光酸化機能が、オレイン酸グリセリドを表面塗布して該表面に1mW/cm²の紫外線を照射した時に、該オレイン酸グリセリドの分解速度が0.1mg/cm²・日以下である請求項5記載のフッ素樹脂部材。

【請求項7】 上記光半導体含有層の光還元機能が、2ppmの鉄イオン含有水中に上記部材を浸漬させ、その光半導体含有層形成面に、100～400nmの波長の光を、単位時間当りの光子密度で 1×10^{15} /sec/cm²未満となる条件で、積算光子数 8×10^9 /cm²照射したときの色差変化が $\Delta E^* \leq 1$ である請求項5記載のフッ素樹脂部材。

【請求項8】 上記光半導体含有層の層厚が1μm以下であり、該層中の光半導体の含有量が80wt%未満である請求項6又は7記載のフッ素樹脂部材。

【請求項9】 上記光半導体含有層の層厚が1μm以下であり、該層中の光半導体の含有量が50wt%未満である請求項6又は7記載のフッ素樹脂部材。

【請求項10】 表面部に光半導体を含有するフッ素樹脂部材に、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射することを特徴とするフッ素樹脂部材表面の親水化方法。

【請求項11】 表面部に光半導体を含有するフッ素樹脂部材に、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射するとともに、該表面を水洗浄（降雨を含む）することを特徴とするフッ素樹脂部材表面の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、親水性維持機能や防汚性等の機能を有するフッ素樹脂製の部材（建材、住宅設備部材等）並びにその表面の親水化方法及び洗浄方法に関する。特に、長期にわたり安定した親水性維持機能、防汚性を発揮するフッ素樹脂部材、並びに、その

表面の親水化方法及び洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素樹脂は、化学的に極めて安定で耐候性が高いために、外装建材として用いられる塗装鋼板やカーテンウォール等の塗装に用いられている。しかし都市部で使用する場合、塗装表面にばい煙等の疎水性の汚れ成分が付着した場合、撥水性であるが故に降雨によって容易に汚れ成分が除去されないため、汚れが目立つという欠点があった。また、キッチンやガスレンジ回りの塗装に用いられる場合でも、撥水性であるが故に油汚れが付着すると容易に水洗いし難いという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような問題に対する対策として、外装塗装については、フッ素樹脂中にフッ化アルミニウム等のセラミック成分を導入することによって親水化を図るなどの方法が提案されている（日本経済新聞1994. 8. 17夕刊）が、親水性の度合いは充分なものではなく、また汚れ成分が付着すると再び撥水性に変化していくことが依然として問題であった。

【0004】 また、光触媒による防汚方法も提案されている（特開平7-51646号）が、この方法では光照射を遮る汚れ成分が付着した場合は、効果が発現されないこと、下地基材が一般樹脂の場合に光触媒活性で下地が劣化するおそれがあるため必ずベースコート層が必要となりコスト上の障害となること、また光触媒による還元作用により、流水中のFe等のイオンを還元固定化させてしまうことにより、むしろ汚れやすくなること、などが問題であった。

【0005】 本発明は、長期にわたり安定した親水性維持機能、防汚性を発揮するフッ素樹脂部材を提供することを目的とする。また、そのようなフッ素樹脂部材の表面を手間をかけずに美しく保つ方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明のフッ素樹脂部材は、表面部に光半導体を含有し、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光の照射を受けた場合に該表面が親水性維持機能及び／又は防汚性を発揮することを特徴とする。あるいは、表面部に光半導体を含有し、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射して該表面部を改質し、親水性維持機能及び／又は防汚性機能を保有させたことを特徴とする。

【0007】 このようなフッ素樹脂部材は、後述するメカニズムにより、降雨により自動的に上記表面が浄化されるか、あるいは水洗浄のみによって表面が浄化される。したがって、特別な手間をかけることなく、建物の外装等を美しく保つことができる。

【0008】 本発明のフッ素樹脂部材表面の親水化方法は、表面部に光半導体を含有するフッ素樹脂部材に、該

光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射することを特徴とする。

【0009】本発明のフッ素樹脂部材表面の洗浄方法は、表面部に光半導体を含有するフッ素樹脂部材に、該光半導体の励起波長よりも短い波長の光を照射するとともに、該表面を水洗浄（降雨を含む）することを特徴とする。

【0010】本発明における光半導体作用による親水化維持機能及び防汚性のメカニズムは、以下のようなものと考えられる。すなわち、光半導体に光が照射されると、空気中の水蒸気の光半導体表面への物理吸着が起り、該表面が親水性となる。また、その物理吸着水層は、疎水性官能基を有する汚れ成分や水溶性汚れ成分が部材表面に固着することを妨害する作用をも果たす。その結果、永続的な親水性の表面が実現されると、その表面に汚れが付いても、その後の水洗浄（降雨含む）によって汚れは容易に流れ落ちてしまうのである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において用いるフッ素樹脂の例としては、フッ素樹脂モノマーの重合体、具体的には、

ポリフッ化ビニル（PVF）

ポリフッ化ビニリデン（PVdF）

ポリ塩化3フッ化エチレン（PCTFE）

ポリ4フッ化エチレン（PTFE）

などや、フッ素樹脂モノマー1個以上を含む2個以上のモノマーの共重合体、具体的には、

4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体（FEP）

エチレン・4フッ化エチレン共重合体（ETFE）

エチレン・塩化3フッ化エチレン共重合体（ECTFE）

4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン共重合体

テトラフロロエチレン・パーフルオロアルキルエーテル共重合体（PFA）

フロロエチレン・ビニルエーテル共重合体（FEVE）

テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（EPF）

などが挙げられる。

【0012】本発明におけるフッ素樹脂の加工法としては、

水あるいは有機溶剤中に懸濁あるいは溶解させたディスパージョン又はワニスによる加工

ディスパージョンやワニスをベースに、顔料を添加したり、速乾性の溶剤で調合したエナメルによる加工粉体による加工

ディスパージョン、ワニス、粉体を一般に市場で販売されている熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂と混合ある

いは反応させた変性フッ素樹脂による加工などが挙げられる。

【0013】本発明におけるフッ素樹脂は公知の樹脂を架橋剤として混合して硬化させてもよい。架橋剤の例としては、

イソシアネート硬化剤

メラミン硬化剤

などが挙げられる。

【0014】本発明におけるフッ素樹脂の使用態様は、金属、ガラス、プラスチック、無機建材、コンクリートなどに塗布し硬化させた（加熱硬化、常温硬化）塗膜系、織物、ガラスクロス、ガスケット、シール材などへの含浸品

フィルム、シート、バルク、ガスケットなどの成形品

（圧縮成形品、溶融成形品、加熱成形品、加熱圧縮成形品、常温硬化成形品）

及び前記物品の機械加工品

が挙げられる。

【0015】また、本発明のフッ素樹脂部材の応用商品としては、以下を挙げることができる。フッ素樹脂塗装鋼板、積層鋼板（ビル用、高速道路防音壁、フッ素樹脂テント材等）、フッ素樹脂塗装アルミ建材（ビル用カーテンウォール、門扉、サッシ等）、フッ素樹脂積層キッチン部材（ガスレンジ、レンジフード、キッチンバック壁材）

【0016】本発明のフッ素樹脂部材の一形態は屋外用途部材である。屋外用途部材とは、高層ビル、一般構造建築物等の外壁用部材、自動車、電車、汽車、航空機、船舶等の乗物筐体用部材、高架橋、歩道橋、橋の脚部、看板、塀、標識、煙突、灯台、ガードレール、遊園地観覧車、屋外塑像、屋外彫刻物、屋外モニュメント、記念碑、石油タンクなどの太陽光が当たる屋外で利用される部材及びその一部をいう。本発明のフッ素樹脂部材においては、部材表面に光半導体を含有するため、親水化に起因する、黒色の縦筋状の汚れ防止効果が、上述の作用により維持され、長期にわたり発揮される。

【0017】ここで親水性材料とは、水を滴下した時には、はじかず、むしろ濡れる材料をいう。より具体的には、水に対する接触角が90°未満の材料をいう。親水性の程度は、水に対する接触角が小さい程強い。親水性の強さには、表面エネルギーに対する水素結合エネルギー及び双極子エネルギーの寄与が影響し、それらの大きな材料程強い。強い親水性を示す材料には、例えば、無機酸化物、N-H結合、S-H結合、O-H結合を表面に多く有する樹脂などが挙げられる。

【0018】光触媒（光半導体）とは、禁制帯の幅以上のエネルギーを有する光が照射されることにより伝導電子-正孔対を生成し、生成した伝導電子または正孔により、直接または間接に反応を促進する物質のことであり、例えば酸化チタン（アナターゼ型、ルチル型）、酸

化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム、三酸化ニビスマス等が挙げられる。

【0019】本発明において、光半導体の励起波長よりも短い波長の光とは主に紫外線を指すこととなる。その光源としては、太陽光、ＢＬＢランプ、蛍光灯、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ等が利用できる。

【0020】本発明のフッ素樹脂部材の表面層には、さらに銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属が添加されているようにすると、防藻、防カビ、防コケ効果も発揮されるので好ましい。特に銀が添加されているようにすると、光半導体による親水化維持、回復効果を変化させずに、防藻、防カビ、防コケ効果も発揮されるので好ましい。

【0021】本発明のフッ素樹脂部材にあつては、光半導体を含有する表面部（光半導体含有層）が、光酸化機能及び／又は光還元機能の弱い層であることが好ましい。その理由は、特に下地が一般樹脂の場合、光酸化機能が弱い方が下地を劣化させるおそれが少なく、中間に光耐食性樹脂を引くことなしに直接下地に塗布することも可能になり、コスト上有利となるためである。

【0022】光還元機能の弱い層にする場合は、鉄イオンによる着色がほとんどなく、水洗のみで油污れや燃焼生成物汚れが除去されるためである。その観点からは、上記光半導体含有層の光還元機能が、2ppmの鉄イオン含有水中に上記部材を浸漬させ、その光半導体含有層形成面に、100～400nmの波長の光を、単位時間当りのフォトン密度で $1 \times 10^{15}/\text{sec}/\text{cm}^2$ 未満となる条件で、積算フォトン数 $8 \times 10^9/\text{cm}^2$ 照射したときの色差変化が $\Delta E^* \leq 1$ であることが好ましい。ここで、色差変化は、JIS Z 8730に従い東京電色社製の色差計を用いて測定する。

【0023】単位時間当りのフォトン密度は以下のように算出する。単色光の場合は、単位面積に照射される紫外線照度を A (W/cm^2)、紫外線波長を λ (cm)、光速を c (cm/sec)、プランク定数を h (J·sec)、とすると、単位時間当りのフォトン密度 p ($1/\text{sec}/\text{cm}^2$) は、以下となる。

$$p = (A \cdot \lambda) / (h \cdot c)$$

波長に分布がある場合は、以下となる。

$$p = \sum (A_1 \cdot \lambda_1) / (h \cdot c)$$

、但し $A = \sum A_1$ 、 A_1 は波長 λ_1 の照度。また、積算フォトン密度は以下のように算出する。さらに紫外線の照射時間を t (sec)とすると、積算フォトン密度 P ($1/\text{cm}^2$) は、単色光の場合は以下となる。

$$P = (A \cdot \lambda \cdot t) / (h \cdot c)$$

波長に分布がある場合は、以下となる。

$$P = \sum (A_1 \cdot \lambda_1 \cdot t) / (h \cdot c)$$

【0024】ここで、上述の光酸化機能は、定量的には、オレイン酸グリセリドを表面塗布して該表面に $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した時に、該オレイン酸グリセリド

の分解速度が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{日}$ 以下であることが好ましい。このように光酸化機能をコントロールする方法の一例として、光半導体含有層の層厚を $1\mu\text{m}$ 以下とし、該層中の光半導体の含有量を80wt%未満とする方法がある。該層中の光半導体の含有量は50wt%未満であることがより好ましい。

【0025】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を説明する。

実施例 1

4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン共重合体からなるイオン性乳化剤を含んだ水系ディスパージョン（固形分50wt%、住友スリーエム社製THV350）を100g、アナターゼ型酸化チタンからなるアルカリ性の水系ディスパージョン（固形分15wt%、石原産業社製STS-11）を100g、水100gを混合、攪拌して溶液Aを調製した。アルミニウム合金製基板（6063合金、厚さ1mm、100mm×100mm）の表面をアルカリ脱脂処理（晃栄工業社製PS-500Aの5%水溶液に5分間浸漬後、水洗浄）した後、前記溶液Aをフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、150℃で30分間加熱し、自然冷却して本発明の試料aを作製した。

【0026】実施例 2

ポリフッ化ビニリデンからなるワニス（固形分42.9%、ダイキン工業社製ゼッフルL-930、溶剤組成は酢酸ブチル）を100g、アナターゼ型酸化チタン粉末（テイカ社製ST-186）を28.6g、酢酸ブチル200gを混合、攪拌して溶液Bを調製した。実施例1と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液Bをフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、80℃で30分間加熱し、自然冷却して本発明の試料bを作製した。

【0027】実施例 3

ポリ4フッ化エチレンからなるワニス（固形分63%、ダイキン工業社製ゼッフルGK-510、溶剤組成は酢酸ブチル）を100g、イソシアネート系硬化剤（ダイキン工業社製タケネートD-140N）を20g、アナターゼ型酸化チタン粉末（テイカ社製ST-186）を42g、酢酸ブチル180gを混合、攪拌して溶液Cを調製した。実施例1と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液Cをフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、80℃で1時間加熱し、自然冷却して本発明の試料cを作製した。

【0028】実施例 4

ポリ4フッ化エチレンからなるワニス（固形分63%、ダイキン工業社製ゼッフルGK-510、溶剤組成は酢酸ブチル）を100g、イソシアネート系硬化剤（ダイキン工業社製タケネートD-140N）を20g、アナターゼ型酸化チタン粉末（石原産業社製ST-11）を

42 g、酢酸ブチル 180 g を混合、攪拌して溶液 D を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 D をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、80℃で 1 時間加熱し、自然冷却して本発明の試料 d を作製した。

【0029】実施例 5

フロロエチレン・ビニルエーテル共重合体からなる変性フッ素樹脂ワニス（固形分 50%、旭ガラス社製ルミフロ L F-200、溶剤組成はキシレン）を 100 g、イソシアネート系硬化剤（日本ポリウレタン社製コロネート 2507）を 20 g、アナターゼ型酸化チタン粉末（テイカ社製 ST-186）を 40 g、キシレンを 40 g、メチルイソブチルケトン 120 g を混合、攪拌して溶液 E を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 E をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、180℃で 30 分間加熱し、自然冷却して本発明の試料 e を作製した。

【0030】実施例 6

フロロエチレン・ビニルエーテル共重合体からなる変性フッ素樹脂ワニス（固形分 50%、旭ガラス社製ルミフロ L F-200、溶剤組成はキシレン）を 100 g、イソシアネート系硬化剤（日本ポリウレタン社製コロネート 2507）を 20 g、アナターゼ型酸化チタン粉末（石原産業社製 ST-11）を 40 g、キシレンを 40 g、メチルイソブチルケトン 120 g を混合、攪拌して溶液 F を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 F をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、180℃で 30 分間加熱し、自然冷却して本発明の試料 f を作製した。

【0031】比較例 1

4 フッ化エチレン・6 フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン共重合体からなるイオン性乳化剤を含んだ水系ディスパージョン（固形分 50 wt%、住友スリーエム社製 THV350）を 100 g、水 100 g を混合、攪拌して溶液 G を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 G をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥

した後、150℃で 30 分間加熱し、自然冷却して本発明の試料 g を作製した。

【0032】比較例 2

ポリフッ化ビニリデンからなるワニス（固形分 42.9%、ダイキン工業社製ゼッフル LC-930、溶剤組成は酢酸ブチル）を 100 g、酢酸ブチル 200 g を混合、攪拌して溶液 H を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 H をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、80℃で 30 分間加熱し、自然冷却して本発明の試料 h を作製した。

【0033】比較例 3

ポリ 4 フッ化エチレンからなるワニス（固形分 63%、ダイキン工業社製ゼッフル GK-510、溶剤組成は酢酸ブチル）を 100 g、イソシアネート系硬化剤（ダイキン工業社製タケネート D-140N）を 20 g、酢酸ブチル 180 g を混合、攪拌して溶液 I を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 I をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、80℃で 1 時間加熱し、自然冷却して本発明の試料 i を作製した。

【0034】比較例 4

フロロエチレン・ビニルエーテル共重合体からなる変性フッ素樹脂ワニス（固形分 50%、旭ガラス社製ルミフロ L F-200、溶剤組成はキシレン）を 100 g、イソシアネート系硬化剤（日本ポリウレタン社製コロネート 2507）を 20 g、キシレンを 40 g、メチルイソブチルケトン 120 g を混合、攪拌して溶液 J を調製した。実施例 1 と同様にしてアルミニウム合金製基板の表面をアルカリ脱脂した後、前記溶液 J をフローコーティング法により塗布した。塗膜は常温乾燥した後、180℃で 30 分間加熱し、自然冷却して本発明の試料 j を作製した。

【0035】実施例 1～6 及び比較例 1～4 で作製した試料 a～j を、下記の方法で試料作製直後の水との接触角の測定（評価 1）、光照射後の接触角の測定（評価 2）、及び屋外暴露後の汚れの評価（評価 3）を行った。評価の結果を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

表 1

	溶 液	試 料	評価 1	評価 2	評価 3
実施例 1	A	a	95	70	○
実施例 2	B	b	90	21	○
実施例 3	C	c	86	31	○
実施例 4	D	d	78	53	○
実施例 5	E	e	73	35	○
実施例 6	F	f	71	64	○
比較例 1	G	g	93	90	×
比較例 2	H	h	80	82	×
比較例 3	I	i	84	83	×
比較例 4	J	j	80	80	×

【0037】本発明の実施例1～6の試料a～fは、光照射により水に対する接触角が低下した。比較例1～4の試料g～jは光照射による接触角の変化は認められなかった。実施例及び比較例の試料a～jは、いずれも評価2の光照射によって変色やチョーキング、クラックの発生はなく、樹脂の劣化は生じていない。屋外に暴露して試料表面の色差と光沢を評価した結果、実施例1～6の試料には汚れがほとんど認められないのに対し、比較例1～4の試料には黒色の粉末が雨筋にそって付着しており、顕著に汚れの差が認められた。

【0038】評価1 試料作製直後の水との接触角の測定：試料作製後、室温まで自然冷却した後、協和界面科学社製の自動接触角形CA-Z型を用い、試料表面に純水3 μ lを滴下して接触角を測定した。

【0039】評価2 光照射後の接触角の測定：試料表面に20Wのブラックライトランプ（三共電気社製FL20・BLB）を照射距離10cm（紫外線強度0.60mW/cm²）で20日間照射後、前記評価1と同様の方法で接触角を測定した。

【0040】評価3 屋外暴露後の汚れの評価：評価2で接触角の測定をした試料を屋外に1カ月暴露した後、試料表面の汚れを評価した。汚れがほとんど付着していないものを良好（○）、汚れの付着が多いものを不良（×）とした。屋外暴露は東陶機器（株）内 研究総合開発センター（神奈川県茅ヶ崎市）屋上にて図1に示す屋外暴露試験台を設置し、試料を固定して行った。

【0041】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、光半導体への光照射によるフッ素樹脂部材表面の親水化という作用により、建物や住宅設備等を手間をかけることなく長期にわたり美麗に保つことができるという効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】評価3における各試料の屋外暴露試験の様子を示す図である。

【符号の説明】

1 屋外暴露試験台

3 試料設置面

5 試料

【図 1】

